

Mono:methyl-hydrazine in aq. soln. - by reaction of chloramine and methylamine in presence of base, with extra heating stage to remove dangerous by-prods. before work-up

Publication number: FR2651776

Publication date: 1991-03-15

Inventor: SERGE LECOLIER; PIERRE LE GARS; VERONIQUE
POHLIG; JEAN-CLAUDE SHWEICKERT

Applicant: POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE (FR)

Classification:

- International: C07C241/02; C07C241/00; (IPC1-7): C07C241/02; C07C243/14

- european: C07C241/02

Application number: FR19890011960 19890913

Priority number(s): FR19890011960 19890913

Also published as:

DE4029119 (A1)

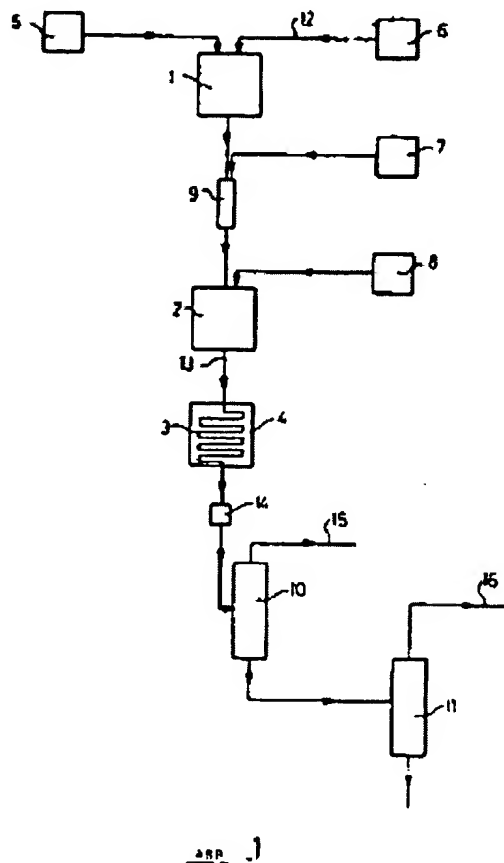
Report a data error here

Abstract not available for FR2651776

Abstract of corresponding document: DE4029119

Prod'n. of monomethylhydrazine (II) in aq. soln. comprises reaction of chloramine (II) with a 1 mol excess of MeNH_2 (III) for a time D1 in aq. medium and oxygen-free atmos., in the presence of a strong base, pref. NaOH , and working up the mixt. of (I) and volatile by-prods. obtd., pref. by stripping followed by distn., to give a conc. aq. soln. of (I). The novelty is that, before the reaction mixt. is worked up, it is then heated to 30-100 (pref. 70-100) deg.C for a time D2 such that D2/D1 is greater than 10 (pref. 50-100), in the absence of oxygen and keeping the pH above 13.5, so that the above by-prods. (esp. methyldiazine) are partly or completely removed. Process is operated continuously; (II) is produced in aq. basic medium with pH 10-14 (pref. in a $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer) under oxygen-free atmos., by reaction of ammonia with alkali hypochlorite (pref. NaOCl) at -10 to +10 deg.C. (II) is produced in a first reactor with an inlet for the aq. medium and the reactants and an outlet through which the reaction mixt. is transferred by suitable devices to a sec. reactor, from there to a third reactor in which the extra prodn. stage is carried out, and then to the purificn./concn. stage. The third reactor is a tube reactor fitted with a double mantle which enables circulation of a fluid. On leaving the first reactor, the medium contg. (II) is passed to a mixer which is also charged with (III), and the mixt. thus obtd. is transferred to the sec. reactor which is charged with strong base.

USE/ADVANTAGE - (I) is useful as an intermediate for the prodn. of agrochemicals and pharmaceuticals, and as a rocket fuel. Addn. of the extra reaction step enables removal of explosive or toxic by-prods. (esp. methyldiazine).



thus reducing the hazards in the subsequent purificn. and concn. stage.

Prodn. of monomethylhydrazine (I) in aq. soln. comprises reaction of chloramine (II) with a 1 mol excess of MeNH₂ (III) for a time D1 in aq. medium and oxygen-free atmos., in the presence of a strong base, pref. NaOH, and working up the mixt. of (I) and volatile by-prods. obtd., pref. by stripping followed by distn., to give a conc. aq. soln. of (I). The novelty is that, before the reaction mixt. is worked up, it is then heated to 30-100 (pref. 70-100) deg.C for a time D2 such that D2/D1 is greater than 10 (pref. 50-100), in the absence of oxygen and keeping the pH above 13.5, so that the above by-prods. (esp. methyldiazine) are partly or completely removed.

- Process is operated continuously; (II) is produced in aq. basic medium with pH 10-14 (pref. in a NH₃/NH₄Cl buffer) under oxygen-free atmos., by reaction of ammonia with alkali hypochlorite (pref. NaOCl) at -10 to +10 deg.C. (II) is produced in a first reactor with an inlet for the aq. medium and the reactants and an outlet through which the reaction mixt. is transferred by suitable devices to a sec. reactor, from there to a third reactor in which the extra prodn. stage is carried out, and then to the purificn./concn. stage. The third reactor is a tube reactor fitted with a double mantle which enables circulation of a fluid. On leaving the first reactor, the medium contg. (II) is passed to a mixer which is also charged with (III), and the mixt. thus obtd. is transferred to the sec. reactor which is charged with strong base.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 651 776

②1 N° d'enregistrement national :

89 11960

⑤1 Int Cl⁸ : C 07 C 243/14, 241/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.09.89.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 15.03.91 Bulletin 91/11.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIÉTÉ NATIONALE DES
POUDRES ET EXPLOSIFS Société Anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Lecolier Serge, Le Gars Pierre, Pohlig
Véronique et Shweickert Jean-Claude.

⑦3 Titulaire(s) :

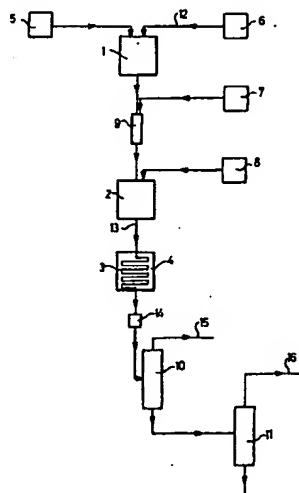
⑦4 Mandataire : Pech Bernard Chef du Service Propriété
Industrielle Société Nationale des Poudres et
explosifs.

⑤4 Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse par réaction, pendant une durée D_r , en milieu aqueux et sous atmosphère exempte d'oxygène, de monochloramine avec un excès molaire de monométhylamine en présence d'une base forte. On chauffe ensuite le milieu réactionnel, sous atmosphère exempte d'oxygène, entre 30 et 100°C, pendant une durée D_c , tel que D_c/D_r soit supérieur à 10, tout en maintenant le pH supérieur à 13,5, de façon à notamment éliminer le méthyldiazène, sous-produit particulier explosif et dangereux. On purifie et concentre ensuite le milieu réactionnel, de façon à obtenir une solution aqueuse concentrée en monométhylhydrazine.

L'élimination du méthyldiazène améliore considérablement les conditions d'exploitation et la sécurité de mise en œuvre du procédé.

On utilise notamment la monométhylhydrazine comme intermédiaire de synthèse et comme comburant pour les moteurs de fusées.



FR 2 651 776 - A1



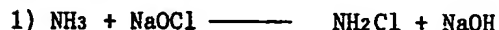
La présente invention concerne la synthèse de la monométhylhydrazine (MMH) en solution aqueuse par réaction, en milieu aqueux basique, de la monochloramine avec un excès de monométhylamine.

Elle a pour but d'améliorer les conditions d'exploitation et la sécurité de mise en oeuvre de ce procédé.

On utilise notamment la MMH comme intermédiaire de synthèse en agrochimie et en pharmacie, ainsi que comme comburant pour les moteurs de fusées.

On sait préparer industriellement la MMH en solution aqueuse selon une technique dérivée du procédé RASHIG relatif à l'hydrazine et aux alkylhydrazines.

On peut schématiser ce procédé par les deux réactions principales suivantes :



Ces deux réactions sont en général effectuées successivement dans deux réacteurs différents qui sont reliés entre eux de façon à tenir compte de la durée de vie limitée de la monochloramine.

Après ces deux réactions, on purifie et concentre le milieu réactionnel, en général par stripping puis distillation, afin d'obtenir une solution aqueuse pure en MMH et relativement concentrée, environ 30% par exemple.

La mise en oeuvre industrielle de ce procédé pose de nombreux problèmes qui ont tous déjà été largement étudiés.

Un problème majeur est celui de la formation, en quantité relativement importante, de sous-produits volatils dont certains sont toxiques et d'autres susceptibles de se décomposer thermiquement ou en présence d'oxygène, ce qui risque de provoquer des explosions lors de l'étape de concentration et de purification de la MMH.

Ces sous-produits volatils limitent par ailleurs le rendement et la pureté du produit fini.

Le caractère toxique ou explosif de certains de ces sous-

produits qui peuvent s'accumuler lors de la mise en oeuvre du procédé en continu, entraîne des risques graves lors de l'exploitation industrielle, notamment lors de l'étape de purification et de concentration de la MMH puisque c'est lors de la mise en oeuvre de cette étape que les risques thermique, et d'oxydation par entrée intempestive d'air, sont les plus importants et que le recyclage des réactifs légers en excès issus du stripping favorise cette accumulation.

US 3 394 184 et US 3 423 464 remédient au risque présenté par la présence d'azométhane ($\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$) comme sous-produit dans le milieu réactionnel en éliminant celui-ci par distillation azéotropique avant l'étape de concentration et de purification de la MMH.

Ce perfectionnement ne résoud que partiellement le problème dans la mesure où nous avons découvert que c'est surtout la présence de méthyldiazène ($\text{CH}_3\text{-N=NH}$) comme sous-produit dans le milieu réactionnel qui rend le procédé potentiellement dangereux. En effet le méthyldiazène est très instable; il explose au contact de l'oxygène et se décompose thermiquement dès 22°C en azote et méthane, alors que l'azométhane est thermiquement stable jusqu'à 200°C , c'est-à-dire aux températures de mise en oeuvre des diverses étapes du procédé de synthèse de la MMH, y compris l'étape de purification et de concentration. A la connaissance de la Demanderesse, le problème de sécurité que pose la présence de méthyldiazène comme sous-produit lors de la synthèse de la MMH en solution aqueuse selon les deux réactions principales précitées n'a jamais été évoqué, et encore moins, en conséquence, résolu. Un premier volet de la présente invention consiste donc en la découverte de ce problème.

Un second volet de la présente invention consiste à résoudre ce problème.

Dans ce but, la Demanderesse a découvert que, de façon inattendue, on élimine tout ou partie des sous-produits volatils, notamment le méthyldiazène, en réalisant, après réaction de la monochloramine avec la monométhylamine et avant purification et concentration du milieu réactionnel, une étape supplémentaire de finition consistant à chauffer le milieu réactionnel, sous atmosphère

exempte d'oxygène, dans des conditions très particulières de temps, température et pH. On améliore ainsi le rendement et la sécurité de fonctionnement du procédé en limitant la quantité de sous-produits volatils toxiques ou explosifs et notamment de méthyldiazène, avant
5 l'étape de purification et de concentration, étape qui présente les risques d'explosion les plus élevés pour les raisons précitées.

La présente invention a donc pour objet un procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse par lequel on fait
10 réagir, pendant une durée D_1 , en milieu aqueux et sous atmosphère exempte d'oxygène, la monochloramine avec un excès molaire de monométhylamine en présence d'une base forte, de préférence la soude, pour former de la monométhylhydrazine et des sous-produits volatils, puis en ce qu'on purifie et concentre le milieu réactionnel,
15 de préférence par stripping puis distillation, pour obtenir une solution aqueuse concentrée en monométhylhydrazine.

Selon l'invention, ce procédé est caractérisé en ce qu'après réaction de la monochloramine avec la monométhylamine et avant purification et concentration du milieu réactionnel, on réalise une étape
20 supplémentaire de finition consistant à chauffer le milieu réactionnel, sous atmosphère exempte d'oxygène, à une température comprise entre 30°C et 100°C, de préférence comprise entre 70°C et 100°C, pendant une durée D_2 tel que D_2/D_1 soit supérieur à 10, de préférence compris entre 50 et 1 000, tout en maintenant le pH du
25 milieu réactionnel supérieur à 13,5, de façon à éliminer tout ou partie des sous-produits volatils précités et notamment le méthyldiazène qui est décomposé en azote et en méthane au cours de cette étape de finition.

De façon particulièrement préférée ce procédé est mis en oeuvre
30 vre de façon continue, mais il peut toutefois aussi être mis en oeuvre de façon discontinue.

La durée D_1 de réaction de la monochloramine avec la monométhylamine est en général de l'ordre de quelques secondes ou dizaines de secondes car des durées supérieures entraînent une baisse du
35 rendement et la présence, en quantité plus importante, des sous-

produits toxiques ou explosifs.

De façon générale, on utilise la chloramine, la monométhylamine et la base forte en solutions aqueuses. On peut aussi utiliser ces produits à l'état pur, notamment la monométhylamine. Ces produits purs ou solutions sont de préférence conservés sous atmosphère exempte d'oxygène, sous azote par exemple. De façon particulièrement préférée, une surpression permet l'alimentation de ces solutions ou produits purs liquides vers le réacteur dans lequel ils réagiront.

10 Cette réaction ainsi que l'étape supplémentaire de finition ont lieu sous atmosphère exempte d'oxygène. Lors d'une mise en oeuvre en discontinu, on y parvient par exemple par barbotage d'un gaz inerte, azote ou argon, dans le réacteur.

15 Lors d'une mise en oeuvre en continu, les sous-produits volatils formés et les réactifs en excès, permettent d'établir une telle atmosphère dans le réacteur.

Selon l'invention, il est nécessaire de maintenir le pH du milieu réactionnel supérieur à 13,5 durant l'étape supplémentaire de finition. On y parvient par exemple en ajoutant une base forte au cours de cette étape. Toutefois, de façon particulièrement préférée, la quantité de base forte présente lors de la réaction entre la monochloramine et la monométhylamine est telle qu'elle permette de maintenir le pH du milieu réactionnel supérieur à 13,5 durant l'étape supplémentaire de finition, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter une base lors de cette étape. Cette façon d'opérer simplifie la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

25 On peut facilement contrôler le pH du milieu réactionnel à l'aide de sondes connues de mesure de pH.

Pour réaliser l'étape finale de purification et concentration du milieu réactionnel, on réalise de préférence, dans un premier temps, un stripping sous pression permettant d'éliminer les impuretés légères notamment l'excès des réactifs que l'on peut éventuellement recycler, et dans un deuxième temps, une distillation de la solution aqueuse diluée de monométhylhydrazine, 1% environ en général, résultant du stripping, de façon à recueillir en tête de

colonne de distillation une solution aqueuse azéotropique concentrée, 30% environ, de monométhylhydrazine.

Selon une variante préférée du procédé selon l'invention, la monochloramine est obtenue en milieu aqueux basique ayant un pH compris entre 10 et 14, sous atmosphère exempte d'oxygène, par réaction, à une température comprise entre -10°C et $+10^{\circ}\text{C}$, de l'ammoniac avec un hypochlorite alcalin, de préférence l'hypochlorite de sodium.

On utilise de préférence, selon cette variante, l'ammoniac et l'hypochlorite alcalin en solutions aqueuses.

De façon particulièrement préférée, toujours selon cette variante, le milieu aqueux basique est un tampon ammoniacal $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ jouant le double rôle de tampon et de source en ammoniac. Les solutions sont de préférence conservées sous atmosphère exempte d'oxygène, sous azote par exemple. De façon particulièrement préférée, une surpression permet l'alimentation de ces solutions vers le réacteur dans lequel elles réagiront.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de cette variante, la monochloramine est obtenue dans un premier réacteur comportant une entrée pour l'introduction du milieu aqueux basique, de l'hypochlorite alcalin et de l'ammoniac et une sortie par laquelle, après formation de la monochloramine, on évacue le milieu réactionnel à l'aide de moyens connus appropriés, canalisations en acier inoxydable par exemple, vers l'entrée d'un second réacteur que l'on alimente également en base forte et en monométhylamine et dans lequel on forme ainsi la monométhylhydrazine et les sous-produits volatils, ce second réacteur comportant une sortie par laquelle, après formation de la monométhylhydrazine et des sous-produits volatils, on évacue le milieu réactionnel à l'aide de moyens connus appropriés, canalisations en acier inoxydable par exemple, vers l'entrée d'un troisième réacteur dans lequel on réalise l'étape supplémentaire de finition, ce troisième réacteur, de préférence un réacteur piston muni d'une double enveloppe permettant la circulation d'un fluide, comportant une sortie par laquelle, à l'issue de cette étape supplémentaire de finition, on évacue

le milieu réactionnel à l'aide de moyens connus appropriés, canalisations en acier inoxydable par exemple, vers des moyens connus de purification et de concentration de ce milieu, de préférence de stripping puis de distillation.

5 Selon une variante, après formation de la monochloramine dans le premier réacteur, on évacue le milieu réactionnel à l'aide de moyens connus appropriés, canalisations en acier inoxydable par exemple, vers l'entrée d'un mélangeur que l'on alimente également en monométhylamine, le mélange ainsi obtenu étant évacué à l'aide
10 de moyens connus appropriés, canalisation en acier inoxydable par exemple, vers l'entrée du second réacteur que l'on alimente également en base forte.

 Selon une autre variante, on remplace dans la variante précédente la monométhylamine par la base forte et la base forte par la
15 monométhylamine.

 Selon une autre variante, le rapport molaire entre la base forte et l'hypochlorite alcalin est supérieur ou égal à 2. Ce rapport peut aussi toutefois être inférieur à 2.

 De façon générale lorsque l'on met en oeuvre le procédé selon l'invention de façon continue, on préfère, après l'étape supplémentaire de finition et avant purification et concentration du milieu réactionnel, réguler la pression du milieu réactionnel de façon à ce qu'elle soit de l'ordre de quelques 10^5 Pa (quelques bar).
20

25 Les exemples 1 à 8 non limitatifs suivants réalisés de façon continue illustrent la mise en oeuvre de l'invention.

 L'exemple 1 a été mis en oeuvre dans l'appareillage schématisé figure 1.

 Cette appareillage comprend :

- 30 - un premier réacteur 1, de type SULZER, de volume 1 cm^3 ,
 - un second réacteur 2, de type SULZER, de volume 1 cm^3 , situé en aval du réacteur 1,
 - un troisième réacteur 3, situé en aval du réacteur 2, constitué d'un serpentín de longueur 10 m et de volume 200 cm^3 dont la
35 température est fixée par celle du bain thermostaté 4 dans lequel

il est immergé,

- des dispositifs d'alimentation en continu 5, 6, 7 et 8 de solutions aqueuses :

- 5 * le dispositif 5 permet l'alimentation d'un tampon ammonia-
cal $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ dont la température est fixée à -7°C à l'ai-
de d'un cryostat, tampon pour lequel la concentration to-
tale en $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ est 6,2 mol/kg et le rapport molaire
 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ est égal à 0,5
- 10 * le dispositif 6 permet l'alimentation d'une solution
aqueuse d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) dont la
concentration est 1,65 mol/kg et la température est -11°C
- * le dispositif 7 permet l'alimentation d'une solution
aqueuse de monométhylamine dont la concentration est 13,0
mol/kg et la température de l'ordre de 20°C
- 15 * le dispositif 8 permet l'alimentation d'une solution
aqueuse de soude dont la concentration est 7,7 mol/kg et
la température est de l'ordre de 20°C
- * les dispositifs 5 et 6 alimentent le premier réacteur 1
et les dispositifs 7 et 8 alimentent le second réacteur 2,
20 le dispositif 7 étant situé en amont du dispositif 8
- * des pompes doseuses non représentées sur le schéma figu-
re 1 permettent de régler les débits aux valeurs souhai-
tées,
- 25 - un mélangeur 9 de volume 1 cm^3 situé entre les alimenta-
tions 7 et 8,
- un stripper 10 situé en aval du réacteur 3,
- un appareil de distillation 11 situé en aval du stripper 10,
- un dispositif, non représenté sur le schéma figure 1, de
pressurisation et d'inertage des diverses solutions aqueuses à ali-
30 menter,
- un ensemble, non représenté sur le schéma figure 1, de cap-
teurs de température, de pression et de sondes de mesure de pH,
- des dispositifs, non représentés sur le schéma figure 1, de
prélèvement du milieu réactionnel (phases liquide et/ou gazeuse)
35 permettant son analyse.

- des canalisations 12, 13 de diamètre intérieur environ 1 mm, en acier inoxydable, permettant l'introduction des réactifs et la circulation du milieu réactionnel dans le sens indiqué par les flèches sur le schéma figure 1

- 5 - un dispositif 14 permettant de réguler à environ $4 \cdot 10^5$ Pa (4 bar) la pression du milieu réactionnel en amont du troisième réacteur 3.

On alimente tout d'abord le réacteur 1 d'une part en tampon ammoniacal avec un débit de 8,2 g/min à l'aide du dispositif 5 et
10 d'autre part en solution d'hypochlorite de sodium avec un débit de 10 g/min à l'aide du dispositif 6, ce qui permet de former, dans ce réacteur 1, de la monochloramine. La température du milieu réactionnel dans ce réacteur 1 est de 0°C. Le milieu réactionnel s'évacue alors vers le mélangeur 9 que l'on alimente également en solution
15 aqueuse de monométhylamine avec un débit de 13 g/min à l'aide du dispositif 7. Après mélange, le milieu réactionnel s'évacue vers le réacteur 2 que l'on alimente également en solution aqueuse de soude avec un débit de 4,7 g/min à l'aide du dispositif 8. On forme ainsi dans ce réacteur 2 de la monométhylhydrazine et des sous-pro-
20 duits volatils. Le milieu réactionnel s'évacue ensuite vers le réacteur 3 dont la température est fixée à 40°C. Le milieu réactionnel s'évacue ensuite vers le stripper 10 où sont notamment éliminés, en tête de colonne 15, l'ammoniac et la monométhylamine en excès, puis vers l'appareil de distillation 11 où l'on recueille en tête
25 de colonne 16 une solution aqueuse pure et concentrée (30 % environ) en monométhylhydrazine. Les conditions de stripping et de distillation sont celles habituellement mises en oeuvre et bien connues de l'homme de métier.

Pour mettre en oeuvre l'exemple 2, les alimentations 7 et 8
30 ont été inversées et pour les exemples 3 à 8, le mélangeur 9 a été supprimé, le milieu réactionnel s'évacuant donc directement du réacteur 1 vers le réacteur 2 alimenté simultanément en monométhylamine et en soude par les dispositifs 7 et 8.

De plus, pour les exemples 3 à 5, on fixe le débit de l'alimentation en solution aqueuse de soude à respectivement 3,3 g/min,
35

4,3 g/min et 5,3 g/min, au lieu de 4,7 g/min pour les autres exemples. De ce fait, le rapport molaire entre la soude et l'hypochlorite de sodium est pour les exemples 3 à 5 respectivement 1,54, 2,0 et 2,46 au lieu de 2,2 pour les autres exemples.

5 Par ailleurs, pour les exemples 7 et 8, on fixe la température du réacteur 3 à respectivement 60°C et 76°C, au lieu de 40°C pour les autres exemples.

Pour tous les exemples, le rapport entre la durée D₂ de séjour du milieu réactionnel dans le réacteur 3, c'est-à-dire la durée de l'étape supplémentaire de finition, et la durée D₁ de séjour du milieu réactionnel dans le réacteur 2, c'est-à-dire la durée pendant laquelle on fait réagir la monochloramine formée dans le réacteur 1 avec un excès molaire de monométhylamine en présence d'une base forte, est voisin de 250.

15 Le pH du milieu réactionnel dans le réacteur 3 lors de l'étape supplémentaire de finition est 14,3 pour les exemples 3 et 4, 14,4 pour l'exemple 5, 14,5 pour les exemples 7 et 8 et 14,6 pour les exemples 1, 2 et 6.

On a réalisé divers prélèvements du milieu réactionnel, pour analyses. La teneur en MMH a été déterminée par polagraphie. Le méthyldiazène, mis en évidence qualitativement dans tous les exemples par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse sur des prélèvements du milieu réactionnel réalisés entre les réacteurs 2 et 3, n'a pas été directement dosé. Compte-tenu du fait que le méthyldiazène se décompose dans le réacteur 3 en azote de méthane, on a dosé le méthane et l'azote par chromatographie en phase gazeuse dans la phase gazeuse du milieu réactionnel à la sortie du réacteur 3. La quantité de méthane formé peut être assimilée à la quantité de méthyldiazène détruite puisqu'à la connaissance de la Demanderesse le méthane ne peut provenir que de cette seule décomposition, l'azote pouvant au contraire provenir également par exemple de la décomposition d'autres sous-produits.

Les résultats de dosage de la MMH sont exprimés d'une part en concentration (% en poids) dans le milieu réactionnel et d'autre part en moles par mole d'hypochlorite de sodium introduite, cette

dernière valeur étant donc égale au centième du rendement en MMH.

Les résultats du dosage de l'azote et du méthane sont exprimés en moles par mole d'hypochlorite de sodium introduite.

5

Le tableau 1 suivant présente, pour chaque exemple, le résultat de ces dosages.

10

15

20

25

| Ex | N ₂ | CH ₄ | MMH | MMH |
|----|----------------|-----------------|-------|------|
| N° | (mol) | (mol) | (mol) | (%) |
| 1 | 0,23 | 0,09 | 0,53 | 1,12 |
| 2 | 0,24 | 0,04 | 0,59 | 1,27 |
| 3 | 0,47 | 0,07 | 0,45 | 1,01 |
| 4 | 0,20 | 0,11 | 0,47 | 0,97 |
| 5 | 0,20 | 0,12 | 0,47 | 0,96 |
| 6 | 0,15 | 0,03 | 0,55 | 1,12 |
| 7 | 0,08 | 0,05 | 0,54 | 1,11 |
| 8 | 0,03 | 0,06 | 0,61 | 1,23 |

30

Tableau 1

La comparaison des exemples 6 à 8 montre que, de façon inattendue, on obtient une meilleure élimination du méthyldiazène, donc une meilleure efficacité de l'étape supplémentaire de finition, et un meilleur rendement en MMH, lorsque, toutes choses égales par ailleurs, on augmente la température de mise en oeuvre de cette étape.

35

11..

Par ailleurs la comparaison des exemples 1, 2 et 6, montre que, toutes choses égales par ailleurs, on détruit, de façon inattendue, beaucoup plus de méthyldiazène lorsqu'on opère selon les modalités de l'exemple 1.

5

10

15

20

25

30

35

Revendications

1. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse par lequel on fait réagir, pendant une durée D_1 , en milieu aqueux et sous atmosphère exempte d'oxygène, la monochloramine avec un excès molaire de monométhylamine en présence d'une base forte, de préférence la soude, pour former de la monométhylhydrazine et des sous-produits volatils, puis en ce qu'on purifie et concentre le milieu réactionnel, de préférence par stripping puis distillation, pour obtenir une solution aqueuse concentrée en monométhylhydrazine caractérisé en ce qu'après réaction de la monochloramine avec la monométhylamine et avant purification et concentration du milieu réactionnel, on réalise une étape supplémentaire de finition consistant à chauffer le milieu réactionnel, sous atmosphère exempte d'oxygène, à une température comprise entre 30°C et 100°C, de préférence comprise entre 70°C et 100°C, pendant une durée D_2 tel que D_2/D_1 soit supérieur à 10, de préférence compris entre 50 et 1000, tout en maintenant le pH du milieu réactionnel supérieur à 13,5, de façon à éliminer tout ou partie des sous-produits volatils précités et notamment le méthyldiazène.
2. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse selon la revendication 1 caractérisé en ce que ce procédé est mis en oeuvre de façon continue.
3. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la monochloramine est obtenue en milieu aqueux basique ayant un pH compris entre 10 et 14, de préférence un tampon ammoniacal $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, sous atmosphère exempte d'oxygène, par réaction, à une température comprise entre -10°C et +10°C, de l'ammoniac avec un hypochlorite alcalin, de préférence l'hypochlorite de sodium.
4. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse selon la revendication 3 caractérisé en ce que la monochloramine

est obtenue dans un premier réacteur comportant une entrée pour l'introduction du milieu aqueux basique, de l'hypochlorite alcalin et de l'ammoniac et une sortie par laquelle, après formation de la monochloramine, on évacue le milieu réactionnel à l'aide de moyens
5 connus appropriés vers l'entrée d'un second réacteur que l'on alimente également en base forte et en monométhylamine et dans lequel on forme ainsi la monométhylhydrazine et les sous-produits volatils, ce second réacteur comportant une sortie par laquelle, après formation de la monométhylhydrazine et des sous-produits volatils,
10 on évacue le milieu réactionnel à l'aide de moyens connus appropriés vers l'entrée d'un troisième réacteur dans lequel on réalise l'étape supplémentaire de finition, ce troisième réacteur comportant une sortie par laquelle, à l'issue de cette étape supplémentaire de finition, on évacue le milieu réactionnel à l'aide de moyens
15 connus appropriés vers des moyens connus de purification et de concentration de ce milieu, de préférence de stripping puis de distillation.

5. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse
20 selon la revendication 4 caractérisé en ce que le troisième réacteur est un réacteur piston muni d'une double enveloppe permettant la circulation d'un fluide.

6. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse
25 selon l'une quelconque des revendications 4 et 5 caractérisé en ce que, après formation de la monochloramine dans le premier réacteur, on évacue le milieu réactionnel à l'aide de moyens connus appropriés vers l'entrée d'un mélangeur que l'on alimente également en monométhylamine, le mélange ainsi obtenu étant évacué à l'aide de
30 moyens connus appropriés vers l'entrée du second réacteur que l'on alimente également en base forte.

7. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse
selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé
35 en ce que la quantité de base forte est telle qu'elle permette de

maintenir le pH du milieu réactionnel supérieur à 13,5 durant l'étape supplémentaire de finition.

8. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse
5 selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 caractérisé en ce qu'après l'étape supplémentaire de finition et avant purification et concentration du milieu réactionnel, on régule la pression du milieu réactionnel de façon à ce qu'elle soit de l'ordre de quelques 10^5 Pa (quelques bar).

10

9. Procédé de synthèse de monométhylhydrazine en solution aqueuse selon l'une quelconque des revendications 3 à 8 caractérisé en ce que le rapport molaire entre la base forte et l'hypochlorite alcalin est supérieur ou égal à 2.

15

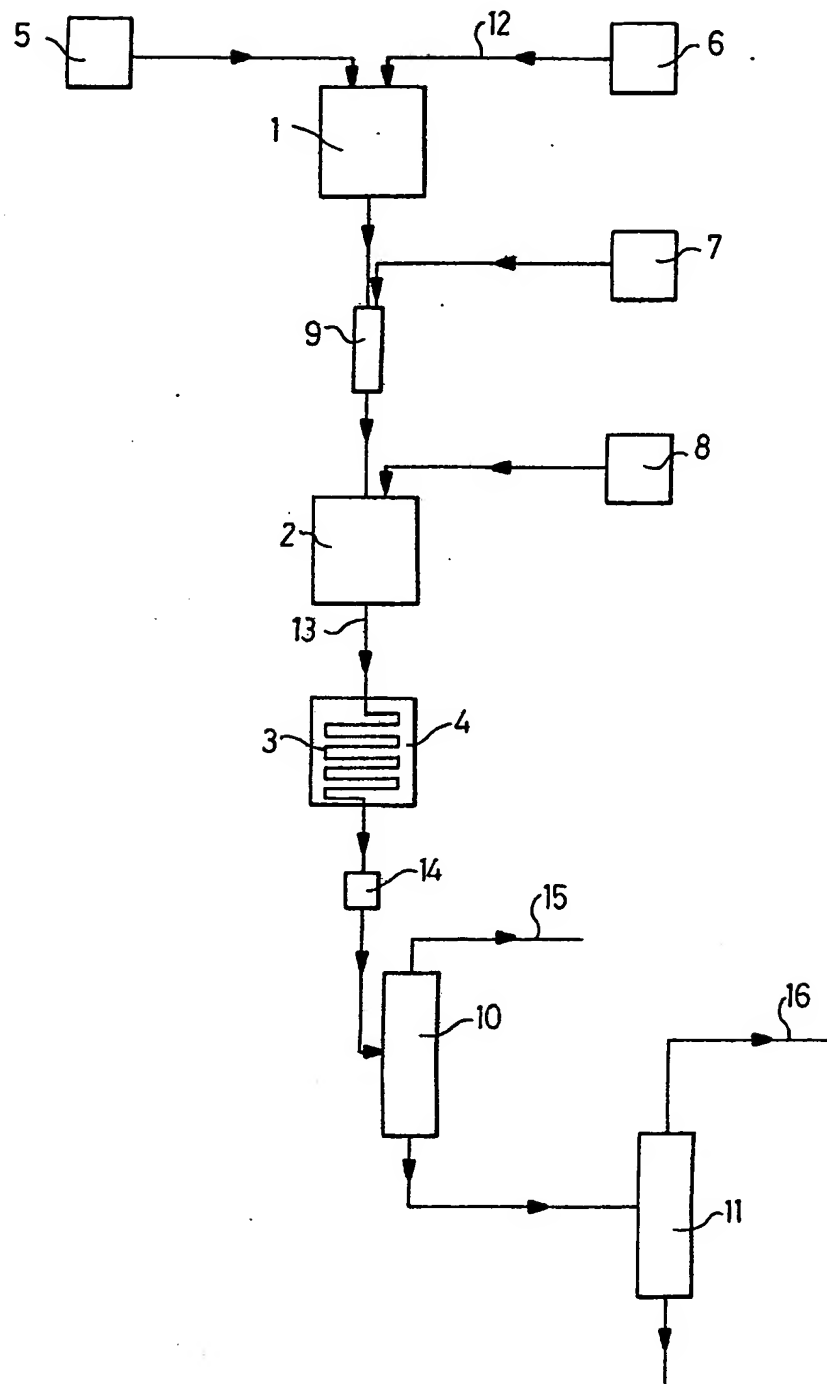
20

25

30

35

1 / 1

FIG.1

2651776

N° d'enregistrement
national

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FR 8911960
FA 434654

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| A | HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, vol. X/2, no. 2, 1967, pages 790-791, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, DE; O. BAYER et al.: "Stickstoffverbindungen I" * Whole document * | 1 |
| D,A | US-A-3 423 464 (R.E. BAILEY) * Colonne 1, ligne 57 - colonne 2, ligne 16 * | 1 |
| D,A | US-A-3 394 184 (R.A. BAILEY) * Colonne 2, lignes 42-58 * | 1 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) |
| | | C 07 C 241/00 |
| Date d'achèvement de la recherche 11-05-1990 | | Examineur PAUWELS G.R.A. |

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant